

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-235263

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C07C 69/753
C08F222/06
C08F232/00
C08L 35/00
C08L 45/00
H01L 21/027

(21)Application number : 11-343432

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1999

(72)Inventor : HANEDA HIDEO
IWAI TAKESHI
FUJIMURA SATOSHI
KATAJIMA YOSHIKAZU

(30)Priority

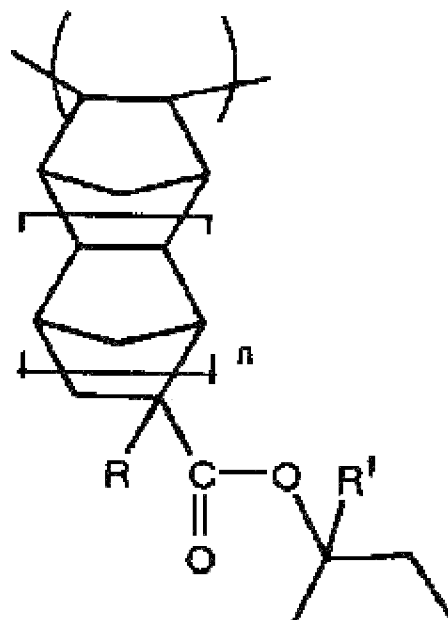
Priority number : 10357950 Priority date : 16.12.1998 Priority country : JP

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION AND ACID DISSOCIABLE GROUP-CONTAINING MONOMER USED IN SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-cost positive type resist composition for ArF excellent in sensitivity, resolution and electron beam resistance by incorporating a specified polymer and a compound that generates an acid when irradiated with radiation.

SOLUTION: The resist composition contains a polymer containing at least units of the formula and a compound that generates an acid when irradiated with radiation. In the formula, R is H or a lower alkyl, R¹ is a ≥ 2 C alkyl and (n) is 0 or 1. The units of the formula are derived from a polycyclic olefin such as bicyclo[2,2,1]-2-heptene



(norbornene) or tetracyclo[4,4,0,12.5,17.10]-3- dodecene and the polymer contains the units in the principal chain and has a 1- \geq 2C alkyl-1-cyclohexyloxycarbonyl group in the 5- or 8- position on each ring. The resist composition forms a resist pattern excellent in dry etching resistance without using an expensive polycyclic hydrocarbon group at the acid dissociable group part.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-235263

(P2000-235263A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000. 8. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	予-予-予 [*] (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
C 0 7 C 69/753		C 0 7 C 69/753	C
C 0 8 P 222/06		C 0 8 P 222/06	
232/00		232/00	
C 0 8 L 35/00		C 0 8 L 35/00	

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-343432	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成11年12月2日 (1999. 12. 2)	(72) 発明者	羽田 英夫 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 応化工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-357950	(72) 発明者	岩井 武 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 応化工業株式会社内
(32) 優先日	平成10年12月16日 (1998. 12. 16)	(74) 代理人	100057874 弁理士 曾我 道照 (外6名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

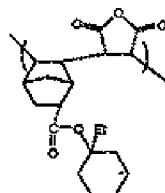
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物およびそれを用いる酸解離性基含有モノマー

(57) 【要約】

【課題】 感度、解像性、電子線耐性および断面形状に優れるパターンを安価に形成するA r F用ポジ型レジスト組成物および酸解離性基含有モノマーの提供。

【解決手段】 (A) 下記単位の重合体および (B) 酸発生剤を含む組成物。

【化1】



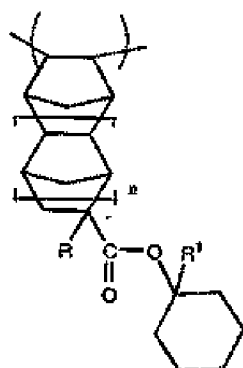
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 少なくとも次の一般式 (I) で表される単位を含む重合体および (B) 放射線の照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物。

【化 1】

(I)

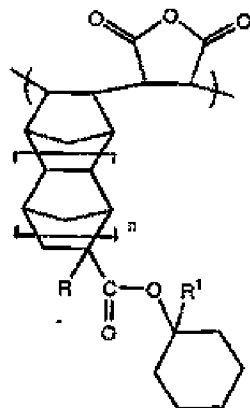


(式中 R は水素原子または低級アルキル基を示し、R' は炭素数 2 以上のアルキル基を示し、n は 0 または 1 である)

【請求項 2】 (A) 成分が、前記一般式 (I) で表される単位と他の共重合可能なモノマーとの共重合体である請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】 前記他の共重合可能なモノマーが無水マ

(III)



(式中 R、R' および n は前記に同じである)

【請求項 7】 (A) 成分が少なくとも前記一般式 (II) および次の一般式 (IV) で表される単位を含む重合体である請求項 6 記載のポジ型レジスト組成物。

【化 4】

(2)

特開 2000-235263

2

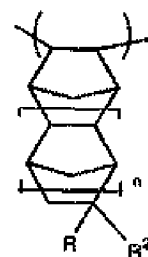
* レイン酸および多環式オレフィンから選択される少なくとも 1 種である請求項 2 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】 前記他の共重合可能なモノマーが無水マレイン酸である請求項 3 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】 前記他の共重合可能なモノマーの単位が次の一般式 (II) で表される多環式オレフィンから誘導される単位の少なくとも 1 種である請求項 3 記載のポジ型レジスト組成物。

【化 2】

(II)



(式中 R と n は前記に同じであり、R' は水素原子、カルボキシ基または少なくとも一つのヒドロキシ基を有する炭素数 1 ～ 10 のアルキルオキシカルボニル基である)

【請求項 6】 (A) 成分が、少なくとも次の一般式 (III) で表される単位を含む重合体である請求項 4 記載のポジ型レジスト組成物。

【化 3】

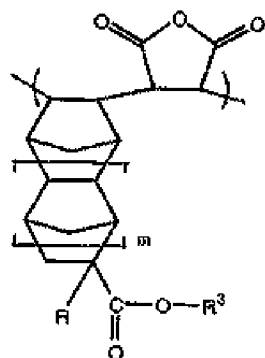
(3)

特開2000-235263

3

4

(IV)



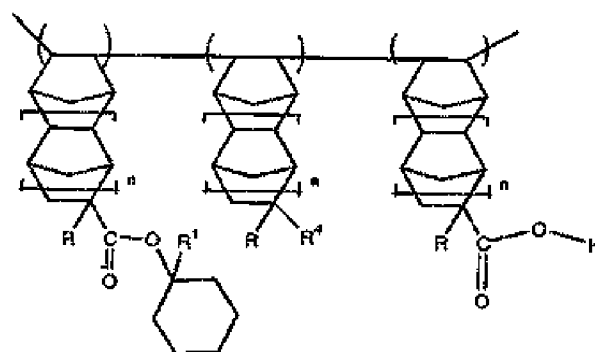
10

* (式中Rは前記に同じであり、R¹はヒドロキシル基を有する炭素数1～10のアルキル基であり、mは0または1である)

【請求項8】 (A)成分が次の少なくとも3つの単位を含む一般式(V)で表される重合体である請求項5記載のポジ型レジスト組成物。

【化5】

(V)



(式中R、R¹、およびnは前記に同じである。R¹は少なくとも一つのヒドロキシル基を有する炭素数1～10のアルキルオキシカルボニル基である)

【請求項9】 R¹が炭素数2以上の低級アルキル基である請求項1、2、3、4、5、6または8のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項10】 R¹が低級のモノヒドロキシルアルキル基または低級のジヒドロキシルアルキル基である請求項7または9記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項11】 R¹がエチル基である請求項9記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項12】 R¹が2-ヒドロキシプロピル基である請求項10記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項13】 さらに有機カルボン酸または燐のオキソ酸若しくはその誘導体を(A)に対し0.01～5重量%配合してなる請求項1乃至12のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項14】 さらに有機アミンを(A)に対し0.01～5重量%配合してなる請求項1乃至13のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物。

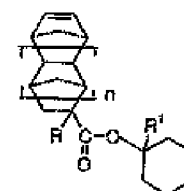
【請求項15】 さらに胆汁酸と酸解離性基のエステルを(A)に対し1～100重量%配合してなる請求項1乃至14のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項16】 胆汁酸エステルがコール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸およびリトコール酸のtert-ブチルエステルである請求項15記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項17】 次の一般式(VI)で表される酸解離性基含有モノマー。

【化6】

(VI)



50 (式中Rは水素原子または低級アルキル基を示し、R¹

(4)

特開2000-235263

5

は炭素数2以上のアルキル基を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学増幅型のポジ型レジスト組成物およびそれに用いる酸解離性基含有モノマーに関するものである。さらに詳しくは、酸解離性基として1-アルキル(炭素数2以上)-1-シクロヘキシルエステルを有する多環式オレフィンモノマーおよびこれから合成される基材樹脂を配合したこと特徴とするA r Fエキシマレーザー用化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、0.30μm以下のレジストパターン形成には、既にK r F(248nm)エキシマレーザー用の化学増幅型レジストが実用化されている。一方では、0.15μm以下のA r F(193nm)エキシマレーザーを用いたリソグラフィプロセスの開発も盛んに行われ、A r F用レジストについて多数の提案がなされている。例えば、特開平9-230595号公報、特開平9-244247号公報には、tert-ブチルオキシカルボニル基や1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基のような酸解離性基を有する多環式ポリオレフィン樹脂を用いたレジストが提案されている。さらにW O 97/33198、特開平10-10739号公報、特開平10-111569号公報には、tert-ブチルオキシカルボニル基や1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等の酸解離性基を有するノルボルネンと無水マレイン酸を共重合させた樹脂を用いたレジストが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの公報に提案されている酸解離性基は酸発生剤から生じた酸による解離性が不十分であることから、そのような酸解離性基を有する樹脂を用いたレジストでは、感度が十分ではない、という問題がある。さらに解像性とレジストパターン断面形状においても十分とは言えず改善が望まれている。また、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基は、それを合成する原料の1-メチル-1-ヒドロキシシクロヘキサンが非常に高価であり、工業化が困難であるという問題がある。また、特開平10-130340号公報、特開平10-153864号公報、特開平10-198035号公報、特開平10-207058号公報、特開平10-207070号公報、特開平10-218941号公報、特開平10-218947号公報等もA r F用ポジレジストを提案しているが、特に酸解離性基として特徴あるものは提案していない。

【0004】他方において、特開平10-161313号公報には、脂環式炭化水素基の1位の炭素原子にエチル基、プロピル基などの炭素数2以上の低級アルキル基

6

が結合することにより、高感度化が達成されることが記載されている。さらに該公報の段落番号0029には、脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基のような単環基ではドライエッチング耐性が不十分であることから、アダマンタンなどの縮合環が特に好ましいと記載されている。しかしながら、アダマンタンは非常に高価であり工業化が困難である。ましてや近年の半導体産業においては、安価な材料の提供が以前にも増して産業上重要になってきている。さらに、該公報発明では脂環式炭化水素基をアクリル樹脂の側鎖に有する重合体を具体的に開示しているが、このような側鎖に脂環式炭化水素基を有するアクリル樹脂は、電子線耐性が小さいという問題を有する。電子線耐性とは、例えば半導体素子製造においてレジストパターンのプロファイル形状はSEM(走査型電子顕微鏡)により、またレジストパターン寸法は高分解能F E B測長装置(例えば、日立製作所社製「S-8820」)により計測されるが、このような装置に用いられている電子線の影響を受けレジストパターンが劣化しレジストパターンサイズに寸法変化が生じるという問題である。

【0005】従って、本発明は、感度、解像性およびレジストパターン断面形状に優れかつ安価であり、電子線の影響を受けてもレジストパターンサイズの寸法変化の少ない電子線耐性に優れたレジストパターンを形成可能なA r F用ポジ型レジスト組成物およびそれに用いる酸解離性基含有モノマーの提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、酸解離性基として1-アルキル(炭素数2以上)-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基を有する新規な多環式オレフィンモノマーを用いて合成される基材樹脂を用いることにより、本発明の目的を達成した。

【0007】請求項1の発明は、(A)少なくとも次の一般式(1)で表される単位を含む重合体および(B)放射線の照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物である。

【0008】

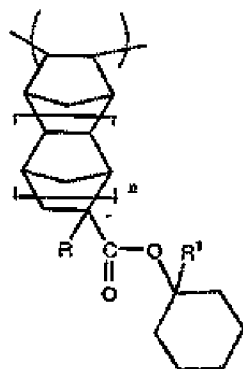
【化7】

(5)

特開2000-235263

8

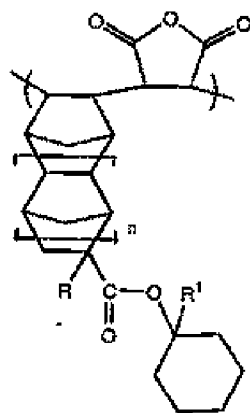
(I)



【0009】（式中Rは水素原子または低級アルキル基を示し、R'は炭素数2以上のアルキル基を示し、nは0または1である）

請求項2の発明は、（A）成分が、上記一般式（I）で表される単位と他の共重合可能なモノマーとの共重合体である請求項1記載のポジ型レジスト組成物である。請求項3の発明は、前記他の共重合可能なモノマーが無水マレイン酸および多環式オレフィンから選択される少なくとも1種である請求項2記載のポジ型レジスト組成物である。請求項4の発明は、前記他の共重合可能なモノマーが無水マレイン酸である請求項3記載のポジ型レジ

(III)



【0013】（式中R、R'およびnは前記に同じである）

請求項7の発明は、（A）成分が少なくとも前記一般式（III）および次の一般式（IV）で表される単位を含む重合体である請求項6記載のポジ型レジスト組成物である。

【0014】

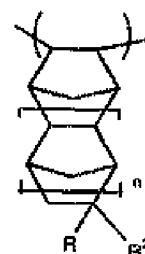
【化10】

* スト組成物である。請求項5の発明は、前記他の共重合可能なモノマーの単位が次の一般式（II）で表される多環式オレフィンから誘導される単位の少なくとも1種である請求項3記載のポジ型レジスト組成物である。

【0010】

【化8】

(II)



【0011】（式中Rとnは前記に同じであり、R'は水素原子、カルボキシシル基または少なくとも一つのヒドロキシシル基を有する炭素数1～10のアルキルオキシカルボニル基である）

請求項6の発明は、（A）成分が、少なくとも次の一般式（III）で表される単位を含む重合体である請求項4記載のポジ型レジスト組成物である。

【0012】

【化9】

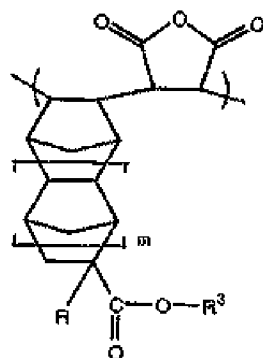
(5)

特開2000-235263

9

10

(IV)



10

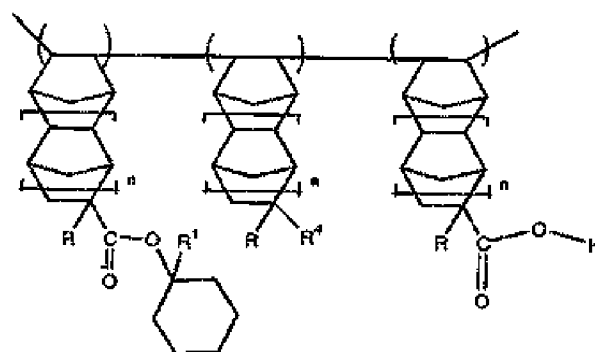
*【0015】（式中Rは前記に同じ、R³はヒドロキシル基を有する炭素数1～10のアルキル基、mは0または1である）

請求項8の発明は、（A）成分が次の少なくとも3つの単位を含む一般式（V）で表される重合体である請求項5記載のポジ型レジスト組成物である。

【0016】

【化11】

(V)



*

【0017】（式中R、R¹、およびnは前記に同じである。R¹は少なくとも一つのヒドロキシル基を有する炭素数1～10のアルキルオキシカルボニル基である）

請求項9の発明は、R²が炭素数2以上の低級アルキル基である請求項1、2、3、4、5、6または8のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物である。請求項10の発明は、R¹が低級のモノヒドロキシアリル基または低級のジヒドロキシアリル基である請求項7または9記載のポジ型レジスト組成物である。請求項11の発明は、R²がエチル基である請求項9記載のポジ型レジスト組成物である。請求項12の発明は、R¹が2-ヒドロキシプロピル基である請求項10記載のポジ型レジスト組成物である。請求項13の発明は、さらに有機カルボン酸または塩のオキシ酸若しくはその誘導体を（A）に対し0.01～5重量％配合してなる請求項1乃至12のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物である。請求項14の発明は、さらに有機アミンを（A）に対し0.01～5重量％配合してなる請求項1乃至13のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物である。請求項15の発明は、さらに胆汁酸と酸解離性基のエス

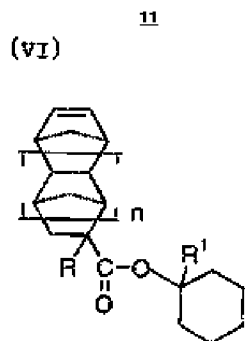
テルを（A）に対し1～100重量％配合してなる請求項1乃至14のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物である。請求項16の発明は、胆汁酸エステルがコール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸およびリトコール酸のtertiaryエステルである請求項15記載のポジ型レジスト組成物である。請求項17の発明は、次の一般式（VI）で表される酸解離性基含有モノマーである。

【0018】

【化12】

40

50



【0019】(式中RとR'は前記定義に同じ)

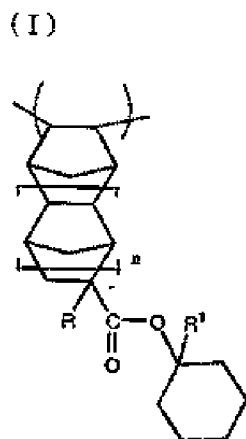
【0020】

【発明の実施の形態】(A)成分

本発明の(A)成分は少なくとも一般式(I)で表される単位を含む重合体である。

【0021】

【化13】



【0022】(式中Rは水素原子または低級アルキル基を示し、R'は炭素数2以上のアルキル基を示し、nは0または1である)

【0023】一般式(I)で表される単位は、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(ノルボルネン)、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{4,5}]-3-ドデセンのような多環式オレフィンから誘導される単位を重合体中の主鎖に有し、その環上の5位または8位に1-炭素数2以上のアルキル-1-シクロヘキシル(本発明酸解離性基部分)オキシカルボニル基を有するものである。

【0024】本発明の(A)成分はこのような多環式オレフィンから誘導される単位を主鎖に有し、その環上に本発明酸解離性基含有オキシカルボニル(エステル)基を有するので、酸解離性基部分にアダマンチル基のような高価な多環式炭化水素基を用いなくとも、耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンを形成できる。また、電子線耐性にも優れている。また、同時に安価な本

(7)

特開2000-235263

12

発明酸解離性基部分を用いることができるので、安価なポリ型レジスト組成物が提供できる。さらに本発明の本発明酸解離性基部分は酸解離性に優れるので、感度、解像性およびレジストパターン断面形状が向上する。

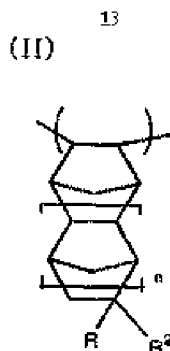
【0025】一般式(I)で表される単位において、Rは水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基等の低級アルキル基である。一般式(I)の単位を形成するモノマーは(メタ)アクリル酸-炭素数2以上のアルキル-1-シクロヘキシルエステルとシクロペンタジエンまたはジシクロペンタジエンとを公知の反応であるDiels-Alder反応により合成することができる。このような反応で一般式(I)の単位を形成するモノマーが得られることから、Rは水素原子、メチル基が好ましい。R'は炭素数2以上のアルキル基であれば、特に限定されないが、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましい。R'にこのような低級アルキル基を用いることにより、酸解離性が向上するので感度、解像性およびレジストパターン断面形状が向上する。

【0026】(A)成分は、少なくとも1〜80モル%、好ましくは15〜50モル%の上記一般式(I)で表される単位を含む重合体であればよく、他の共重合可能なモノマーとの共重合体が好ましい。この他の共重合可能なモノマーの単位としては、公知のエチレン性二重結合を有する化合物を目的に応じて任意に用いることができる。このようなエチレン性二重結合を有する化合物としては、特に無水マレイン酸および多環式オレフィンから選択される少なくとも1種が解像性、レジストパターン断面形状に優れることから好ましい。多環式オレフィンとしては、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(ノルボルネン)、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{4,5}]-3-ドデセンのような多環式オレフィンが挙げらる。また、その環上にアルカリ溶解性を向上させる官能基や基板とレジスト膜の密着性を向上させる官能基などのような各種置換基を有していてもよい。

【0027】このような共重合可能な多環式オレフィンから誘導されるモノマー単位は次の一般式(II)で表される多環式オレフィン単位の少なくとも1種が好ましい。

【0028】

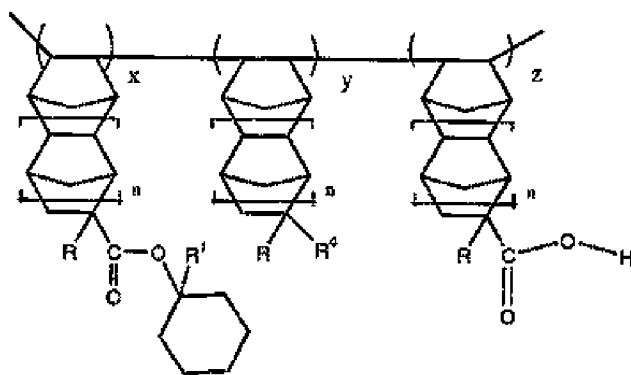
【化14】



【0029】(式中Rとnは前記に同じであり、R¹は水素原子、カルボキシル基または少なくとも一つのヒドロキシル基を有する炭素数1～10のアルキルオキシカルボニル基である)

【0030】R¹が水素原子の場合は無置換の多環式オレフィン単位であり耐ドライエッチング性を向上させる。R²がカルボキシル基の場合はアルカリ溶解性を向上させる。少なくとも一つのヒドロキシル基を有する炭素数1～10のアルキルオキシカルボニル基の場合、シリコンウエーハや無機膜が設けられたシリコンウエーハとレジスト層との密着性を向上させる。そのような少な

(V)



【0033】(式中R、R¹、およびnは前記に同じである。R¹は少なくとも一つのヒドロキシル基を有する炭素数1～10のアルキルオキシカルボニル基である)

【0034】一般式(V)の共重合体の場合、xは1～80モル%、好ましくは10～50モル%、yは1～45モル%、好ましくは1～40モル%、zは1～20モル%、好ましくは5～10モル%の範囲がアルカリ可溶性、密着性および解像性を考慮すると好ましい。

【0035】一般式(II)で表される単位のモノマーは、R²が水素原子である場合を除き、一般式(I)で表される単位のモノマーと同様に(メタ)アクリル酸ま

(8)

特開2000-235263

14

*くとも一つのヒドロキシル基を有するアルキルオキシカルボニル基とは、ヒドロキシル基1つ、または2つを有する炭素数1～10のアルキルオキシカルボニル基が好ましい。具体的には、ヒドロキシメチルオキシカルボニル基、ヒドロキシエチルオキシカルボニル基、ヒドロキシプロピルオキシカルボニル基、ヒドロキシブチルオキシカルボニル基、2、3-ジヒドロキシブチルオキシカルボニル基、ヒドロキシペンチルオキシカルボニル基等が挙げられ、特に2-ヒドロキシプロピルオキシカルボニル基が好ましい。

10

【0031】一般式(I)と(II)の共重合体の場合、一般式(I)の単位は1～80モル%、好ましくは10～50モル%、一般式(II)の単位は20～99モル%、好ましくは50～90モル%の範囲が密着性と解像性が向上することから好ましい。一般式(II)で表される単位は1種または2種以上を同時に共重合させることができ、特に耐ドライエッチング性、アルカリ可溶性および密着性の全てに優れることから次の少なくとも3つの単位を含む一般式(V)で表される重合体が好ましい。

【0032】

【化15】

たは(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとシクロペンタジエンまたはジシクロペンタジエンとを、公知の反応であるDiels-Alder反応により合成することができる。R²が水素原子である場合は、ノルボルネンなどの置換基を有さない多環式オレフィンを用いればよい。

【0036】他の共重合可能なモノマーが無水マレイン酸である場合は、少なくとも次の一般式(III)で表される単位を含む重合体が好ましい。

【0037】

【化16】

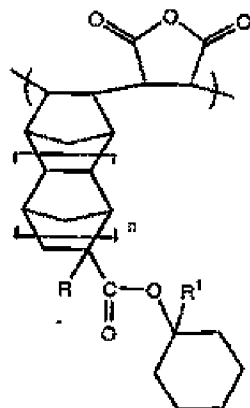
(9)

特開2000-235263

15

16

(III)



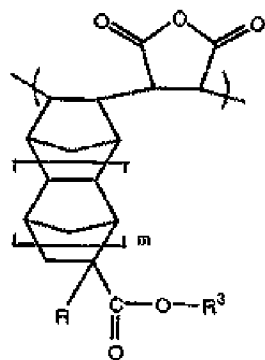
【0038】(式中R、R¹およびnは前記に同じである)

【0039】さらに少なくとも前記一般式(III)および次の一般式(IV)で表される単位を含む重合体を用いると基板への密着性が向上し好ましい。

【0040】

【化17】

(IV)

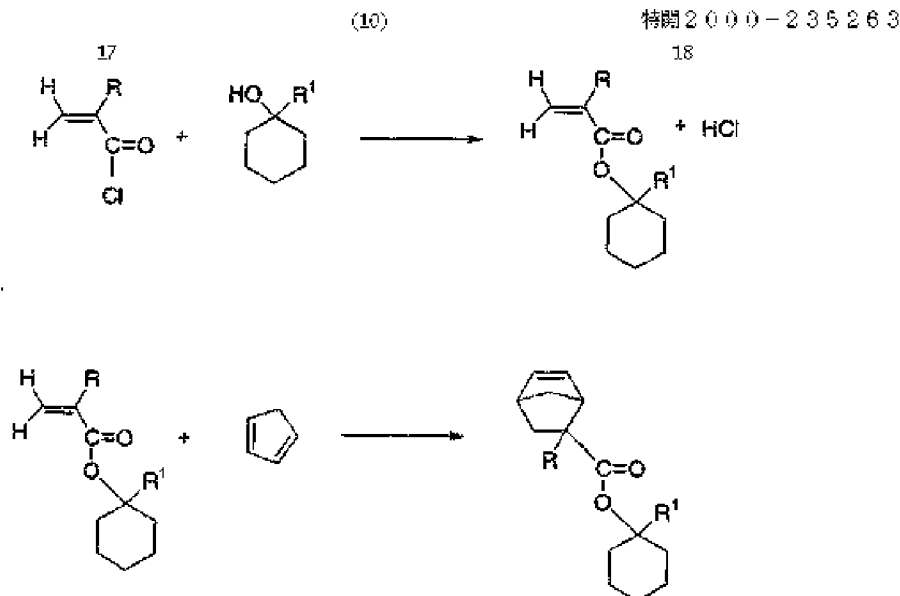


【0041】(式中Rは前記に同じ、R¹は少なくとも一つのヒドロキシル基を有する炭素数1~10のアルキル基、mは0または1である)

【0042】一般式(III)で表される単位は、一般式(VI)で表される多環式オレフィンモノマーと無水マレイン酸とをジオキサン、テトラヒドロフランのような適当な有機溶媒中に溶解し、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾイソブチロニトリル、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド等のラジカル重合開始剤を加え、共重合させることにより得ることができる。一般式(VI)で表される多環式オレフィンモノマーは、n=0の場合、1-アルキル(炭素数2以上)-1-ヒドロキシシクロヘキサン(以下単にシクロヘキサン誘導体という)と(メタ)アクリル酸ハライドとのエステルを合成した後、これとシクロペンタジエンとをDiels-Alder反応により容易に合成することができる。その化学反応式を次に示す。

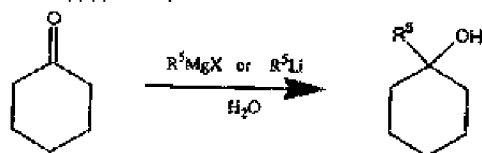
【0043】

【化18】



【0044】シクロヘキサン誘導体は市販されていないので、ケトンからアルコールを得る公知の反応であるシクロヘキサノンとグリニヤール(Grignard)試薬やアルキルリチウムを用いた求核付加反応により合成できる。こ*

＊の反応式を下記に示す。
 【0045】
 【化19】

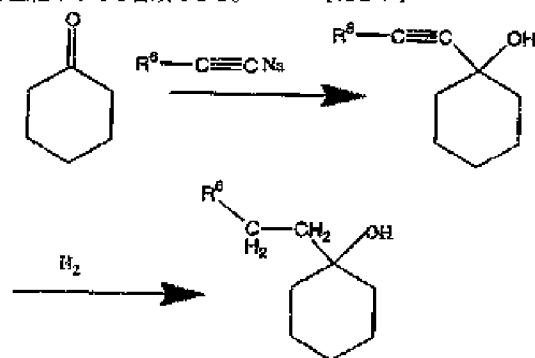


【0046】(式中のR⁵は炭素数2以上のアルキル基である。)

【0047】また、シクロヘキサン誘導体は、シクロヘキサノンとリチウムアセチリドやナトリウムアセチリドのような金属アルキニルを用いた求核付加反応により1-アルキニル-1-ヒドロキシシクロヘキサノールを得る第1の工程、続いてこれを水素付加する第2の工程を経て合成することもできる。この際、1-アルキニル-1-ヒドロキシシクロヘキサノールは市販品を安価に容易に入手できるので、第2の工程のみでも合成できる。※

※【0048】後者の合成法である金属アルキニルを用いた上記2工程による合成法が反応工程数は多くなるものの、副生成物がなく高収率で得られるので好ましい。特に、1-アルキニル-1-ヒドロキシシクロヘキサノールを水素付加する方法が1-アルキル-1-ヒドロキシシクロヘキサノールが安価に容易に入手できるので、工業的価値が高く好ましい。この合成手順を下記に示す。

【0049】
 【化20】



(11)

特開2000-235263

19

【0050】(R^{*}は水素原子またはアルキル基である)

【0051】また、一般式(VI)で表される多環式オレフィンモノマーは、n=2の場合、n=1の場合と同様にシクロヘキサノン誘導体とアクリル酸またはメタクリル酸とのエステル化物をシクロペンタジエンの2量体であるジシクロペンタジエンとDiels-Alder反応により合成することができる。

【0052】一般式(IV)で表される単位において、Rは一般式(I)における場合と同じである。また、R'はシリコンウエーハや無機膜が設けられたシリコンウエーハとレジスト層との密着性を向上させるための官能基であり、少なくとも一つのヒドロキシル基を有するアルキル基であれば、特に限定されないが、ヒドロキシル基1つ、または2つを有する炭素数1~10のアルキル基が好ましい。具体的には、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ジヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基等が、特に2-ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシブチル基が好ましい。一般式(IV)で表される単位のモノマーは、一般式(II)で表される単位と同様に(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとシクロペンタジエンまたはジシクロペンタジエンとをDiels-Alder反応することにより得ることができる。

【0053】一般式(III)または(IV)における無水マレイン酸と多環式オレフィンモノマーの共重合割合は理論上は各々50モル%である。しかし、実際には無水マレイン酸同士、多環式オレフィンモノマー同士の共重合も起こるため、無水マレイン酸から誘導される単位40~60モル%、多環式オレフィンモノマーから誘導される単位40~60モル%である。

【0054】また、一般式(III)と(IV)の共重合体の場合は、一般式(III)の単位40~90モル%、好ましくは50~80モル%、一般式(IV)の単位10~60モル%、好ましくは20~50モル%である。一般式(III)の単位がこれらの範囲より少なくなると硬度が低下するし、多すぎると基板との密着性に劣る。なお、一般式(II)、(III)、(IV)で表される単位以外にも、従来A/Fボシ型レジストの基材樹脂のモノマーとして公知のものを必要に応じ共重合させてもよい。本発明の(A)成分の重合平均分子量は2,000~15,000、好ましくは3,000~6,000の範囲がよい。

【0055】(B)成分

本発明において、(B)成分としては化学増幅型レジストの酸発生剤として公知のものを使用でき、特に限定されない。好ましくはアニオンが炭素数1~10のフルオロアルキルスルホン酸イオンのオニウム塩である。オニウム塩のカチオンとしてはメチル基、エチル基、プロピル、n-ブチル基、tert-ブチルのような低級アル

20

キル基またはメトキシ基、エトキシ基のような低級アルコキシ基で置換されていてもよいフェニルヨードニウムまたはスルホニウムが挙げられる。アニオンとしては炭素数1~10のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオンである。炭素数が長くなるほど、またフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)が小さくなるほどスルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数1~5のアルキル基の水素原子の全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸が好ましい。具体的にはジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。これらのうちビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネートが好ましい。これらは1種または2種以上同時に用いてもよい。

【0056】(B)成分は、(A)成分に対し、0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%の割合で用いることができる。

【0057】本発明の組成物には、必要に応じて上記以外の各種添加剤を配合することができる。添加剤としては、例えば有機カルボン酸、燐のオキソ酸若しくはその誘導体、有機アミン、胆汁酸と酸解離性基のエステル等が挙げられる。

【0058】有機カルボン酸としては、飽和または不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、芳香族カルボン酸等の有機カルボン酸を挙げることができるが、特に限定されるものではない。飽和脂肪族カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の1価または多価カルボン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸としては、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペンテン酸、プロピオール酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸等が挙げられる。脂環式カルボン酸としては、1,1-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,1-シクロヘキシル酢酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の水酸基、ニトロ基、カルボキシル基等の置換基を有する芳香族カルボン酸が挙げられる。

(12)

特開2000-235263

21

【0059】 錯のオキソ酸若しくはその誘導体としては、具体的にはリン酸、亜リン酸、リン酸ジ n -ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸または亜リン酸あるいはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ n -ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0060】 これらの中でマロン酸、コハク酸等の飽和脂肪族カルボン酸がA r Fレーザー光に対する透過性が高く、解像性に優れるので好ましい。

【0061】 有機アミンとしては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミンが挙げられるがこれらに限定されるものではない。脂肪族アミンとしては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、 n -プロピルアミン、ジ- n -プロピルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリイソプロパノールアミン、イソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン等が挙げられる。芳香族アミンとしては、ベンジルアミン、アニリン、 N -メチルアニリン、 N 、 N -ジメチルアニリン、 o -メチルアニリン、 m -メチルアニリン、 p -メチルアニリン、 N 、 N -ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、ジ- p -トリルアミン等が挙げられる。複素環式アミンとしては、ピリジン、 α -メチルピリジン、 α -エチルピリジン、2、3-ジメチルピリジン、4-エチル-2-メチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジン等が挙げられる。これらの中で、トリペンチルアミン等の脂肪族アミンがA r Fレーザー光に対する透過性が高く、レジストパターン形状に優れるので好ましい。

【0062】 有機カルボン酸または錯のオキソ酸若しくはその誘導体の配合割合は(A)成分に対し、0.01～5重量%、好ましくは0.02～0.2重量%の範囲である。この範囲であると、解像性および感度が向上し好ましい。有機アミンの配合割合は(A)成分に対し、0.01～5重量%、好ましくは、0.02～0.2重量%の範囲である。この範囲であると、レジストパターン形状および感度が向上し好ましい。

【0063】 胆汁酸と酸解離性基のエステルはA r F用ポジ型レジストの溶剤抑制剤として公知であり、特に限定されない。該エステルはコール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸およびリトコール酸等から選択された胆汁酸の t - n -ブチルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、エトキシエチルエステル等が挙げられるがこれらに限定されない。該エステルはA r Fエキシマレーザーに対する高い透過性を示し、酸発生剤から発

22

生した酸の作用により酸解離性基が解離するため、レジストパターンのコントラストを向上するために必要に応じ用いられる。その配合割合は、(A)成分に対し1～100重量%、好ましくは5～20重量%である。

【0064】 また本発明の組成物には、さらに必要に応じて、相溶性のある添加物、例えばハレーション防止剤等を適宜配合することができる。

【0065】 本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、上記した各成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、従来のポジ型ホトレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることで、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソamilケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0066】 本発明の組成物の好適な使用方法について一例を示すと、まず、シリコンウェハ等の基板上に、ポジ型レジスト組成物の溶液をスピンナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いでパターンが描かれたホトマスクを介して露光する。次にこれを露光後加熱(PEB)した後、現像液、例えば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液のようなアルカリ性水溶液で現像すると、露光部が溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像(レジストパターン)を得ることができる。なお、レジストパターンの解像性をさらに高めるためには、基板と本発明の組成物を用いて得られる感光層との間に反射防止膜を介在させるとよい。

【0067】

【実施例】 以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。

製造例1 (多環式オレフィンモノマーの合成)

1-エチル-1-ヒドロキシシクロヘキサノール12.8gとトリエチルアミン12.0gをテトラヒドロフラン600mlに溶解し、氷浴で冷却しながら攪拌し、これにアクリル酸クロリド9.1gを10分間かけて滴下した。次いでゆっくり室温に戻し、さらに24時間攪拌した。反応溶液を水で中性になるまで十分洗浄したのち、テトラヒドロフランをロータリーエバポレーターで除去し、

(13)

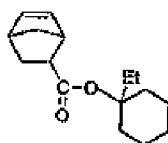
特開2000-235263

23

アクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシル9.5g(収率52%)を得た。次いで、得られたアクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシル9.1gを氷浴で冷却しながらかく拌し、これにジシクロペンタジエンを40℃にて加熱し熱分解して得られるシクロペンタジエン3.5gを60分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに12時間かく拌した。この反応溶液を1mmHg、115~117℃の条件下で減圧蒸留し、次の構造式を有する化合物を得た。

【0068】

【化21】

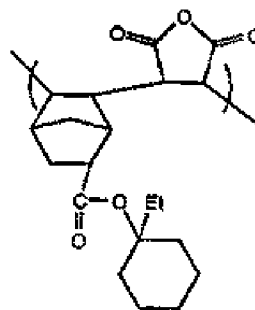


【0069】なお、Etはエチル基を表す。その収量は11.9g(収率96%)であった。また、プロトンNMRの分析データは：0.8ppm, 1.2~1.7ppm, 1.9ppm, 2.2ppm, 2.9ppm, 3.2ppm, 6.0ppm, 6.2ppmであり；FTIRの分析データは：2972cm⁻¹, 2936cm⁻¹, 2863cm⁻¹, 2726cm⁻¹, 1449cm⁻¹, 1336cm⁻¹, 1271cm⁻¹であり；以上の分析データより上記化合物が同定された。

【0070】製造例2(重合体1の合成)

製造例1で得られた多環式オレフィンモノマー3.1gと無水マレイン酸12.25gをジオキサン4.3gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル4.3gを加え、70℃で10時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン1リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。得られた共重*

19



* 合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、下記一般式で表される共重合体を得た。この共重合体の収量は2.6gであり、重量平均分子量は4300で分散度は1.4であった。

【0071】

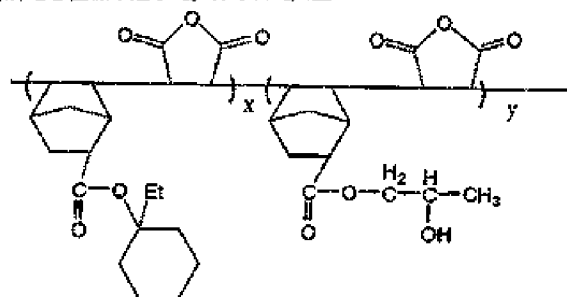
【化22】

【0072】製造例3(重合体2の合成)

製造例1で得られた多環式オレフィンモノマー2.4.8g、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルをシクロペンタジエンとDiels-Alder反応させ得られた多環式オレフィンモノマー4.9gおよび無水マレイン酸12.25gをジオキサン4.2gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル4.2gを加え、70℃で10時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン1リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、下記一般式で表される共重合体を得た。この共重合体の収量は2.6gであり、重量平均分子量は4700で、分散度は1.4であった。

【0073】

【化23】



【0074】なお、xおよびyはそれぞれ80モル%および20モル%であった。

【0075】比較製造例1(重合体3の合成)

アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシルをシクロペンタジエンとDiels-Alder反応させ得られた多環式オレフィンモノマー2.9.25g、無水マレイン酸12.25gをジオキサン4.2gに溶解し、反応開始剤としてア

ゾビスイソブチロニトリル4.2gを加え、70℃で10時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン1リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、下記一般式で表される共重合体を得た。この共重合体の収量は2.4gであり、重量平均分子量は4800で、分散度は1.6であった。

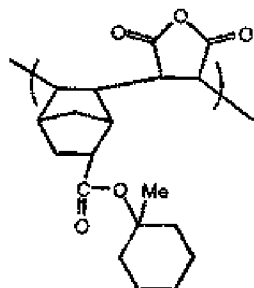
(14)

特開2000-235263

25

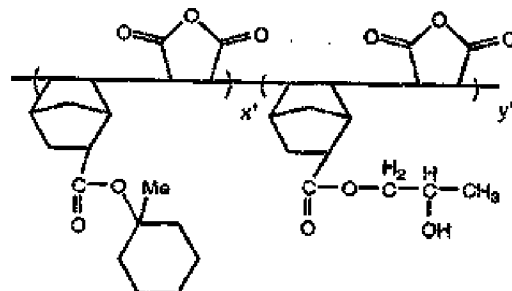
【0076】

【化24】



【0077】比較製造例2（重合体4の合成）

アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシルをシクロペ



【0079】なお、 x' および y' はそれぞれ80モル%および20モル%であった。

【0080】実施例1

製造例2で得た重合体1を100重量部、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート2重量部、
30 コール酸のtert-ブチルエステル10重量部、マロン酸0.05重量部およびトリペンチルアミン0.1重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート570重量部に溶解してポジ型レジスト溶液を得た。次いで、このレジスト溶液をスピナーを用いて有機反射防止膜（「DUV-30」商品名、ブリューワサイエンス社製）が膜厚1000Åにて設けられたシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で150℃で90秒間乾燥することにより、膜厚0.5μmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置（ニコン社製）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射したのち、140℃、90秒間PEB処理し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像し、30秒間水洗して乾燥した。このような操作で形成された0.18μmのラインアンドスペースが1:1に形成される露光時間を感度としてmJ/cm²（エネルギー量）単位で測定したところ、16mJ/cm²であった。そのときのレジストパターン断面形状をSEM写真により観察したところ、矩形であった。また、限界解像度としては

26

*シタジエンとDiels-Alder反応させ得られた多環式オレフィンモノマー23.4g、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルをシクロペンタジエンとDiels-Alder反応させ得られた多環式オレフィンモノマー4.9および無水マレイン酸12.25gをジオキサン41gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル4.1gを加え、70℃で10時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン1リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、下記一般式で表される共重合体を得た。この共重合体の収量は2.4gであり、重合平均分子量は5100で、分散度は1.6であった。

【0078】

【化25】

0.15μmのラインアンドスペースが解像されていた。また、耐ドライエッチング性として、ノボラックを1とした場合の単位時間当たりの膜減り量を求めたところ、1.2であった（なお、この数値は小さいほど耐ドライエッチング性が高いことを示す）。また、電子線耐性として、高分解能FEB測定装置日立製作所社製「S-8820」により60秒間処理してレジストパターンが劣化がないか調べたところ、レジストパターンに寸法変化は8nm狭くなっていた。

【0081】実施例2

実施例1において、重合体1を同量の重合体2に代え、さらに有機反射防止膜を設けたシリコンウエーハをシリコンウエーハに変えた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。その際の実施例1と同様な定義の感度は、18mJ/cm²であった。そのときのレジストパターン断面形状をSEM写真により観察したところ、矩形であった。また、限界解像度としては0.15μmのラインアンドスペースが解像されていた。また、実施例1と同様な定義の耐ドライエッチング性は1.2であった。また、実施例1と同様な定義の電子線耐性を調べたところ、レジストパターンに寸法変化は当初のレジストパターンサイズから11nm狭くなっていた。

【0082】比較例1

(15)

特開2000-235263

27

実施例1において、重合体1を同量の重合体3に代えた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。その際の実施例1と同様な定義の感度は 24 mJ/cm^2 であった。そのときのレジストパターン断面形状をSEM写真により観察したところ、ややテーパー形状であった。また、限界解像度としては $0.16 \mu\text{m}$ のラインアンドスペースまでしか解像されなかった。また、実施例1と同様な定義の耐ドライエッチング性は1.3であった。また、実施例1と同様な定義の電子線耐性を調べたところ、レジストパターンに寸法変化は当初のレジストパターンサイズから 8 nm 狭くなっていた。

【0083】比較例2

実施例2において、重合体2を同量の重合体4に代えた以外は実施例2と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製

28

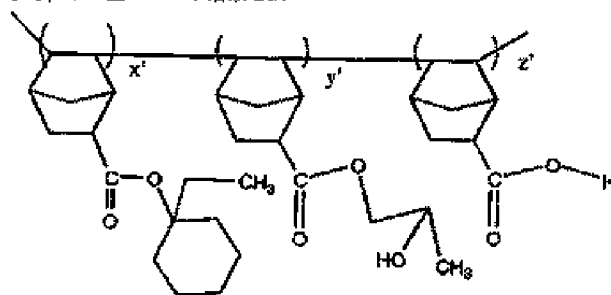
*製し、次いで実施例2と同様な条件でレジストパターンを形成した。その際の実施例2と同様な定義の感度は 30 mJ/cm^2 であった。そのときのレジストパターン断面形状をSEM写真により観察したところ、ややテーパー形状であった。また、限界解像度としては $0.16 \mu\text{m}$ のラインアンドスペースまでしか解像されなかった。また、実施例1と同様な定義の耐ドライエッチング性は1.2であった。また、実施例1と同様な定義の電子線耐性を調べたところ、レジストパターンに寸法変化は当初のレジストパターンサイズから 10 nm 狭くなっていた。

【0084】実施例3

次の構造式を有する共重合体100重量部

【0085】

【化26】



【0086】(式中、 x' 、 y' 、 z' はそれぞれ50モル%、40モル%および10モル%である)。トリフェニルスルホントリフルオロメタンスルホネート2重量部、コール酸のtert-ブチルエステル10重量部、マロン酸0.05重量部、トリベンチルアミン0.05重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート570重量部に溶解してポジ型レジスト溶液を得た。次いで、このレジスト溶液をスピナーを用いて有機反射防止膜DUV-30（ブリューワサイエンス社製）が膜厚 1000 \AA にて設けられたシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 150°C で90秒間乾燥することにより、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ のレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置（ニコン社製）により、ArFエキシマレーザー（ 193 nm ）を選択的に照射したのち、 140°C 、90秒間PEB処理し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像し、30秒間水洗して乾燥した。このような操作で形成されたり、 $25 \mu\text{m}$ のラインアンドスペースが1:1に形成される露光時間を感

度として mJ/cm^2 （エネルギー量）単位で測定したところ、 30 mJ/cm^2 であった。そのときのレジストパターン断面形状をSEM写真により観察したところ、矩形であった。また、限界解像度としては $0.15 \mu\text{m}$ のラインアンドスペースが解像されていた。また、耐ドライエッチング性として、ノボラックを1とした場合の単位時間当たりの膜減り量を求めたところ、1.1であった。また、電子線耐性として、高分解能PEB測定装置日立製作所社製「S-8820」により60秒間処理してレジストパターンが劣化がないか調べたところ、レジストパターンに寸法変化は当初のレジストパターンサイズから変化はなかった。

【0087】実施例4

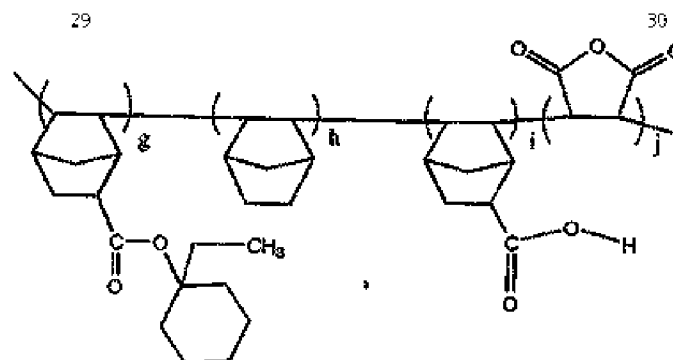
実施例3において、重合体を同量の次の構造式で表される重合体に代えた以外は実施例3と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例3と同様な条件でレジストパターンを形成した。

【0088】

【化27】

(15)

特開2000-235263



【0089】(式中、g、h、iおよびjはそれぞれ15モル%、25モル%、10モル%および50モル%である)

0.18 μm のラインアンドスペースが1:1に形成される露光時間を感度として mJ/cm^2 (エネルギー量)単位で測定したところ、45 mJ/cm^2 であった。そのときのレジストパターン断面形状をSEM写真により観察したところ、矩形であった。また、限界解像度は0.17 μm のラインアンドスペースが解像されていた。また、実施例3と同様な定義の耐ドライエッチング性は1.2であった。また、実施例3と同様な定義の*

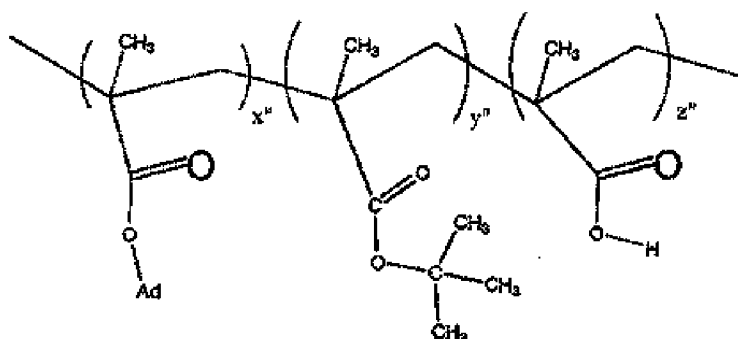
*電子線耐性を調べたところ、レジストパターンに寸法変化は当初のレジストパターンサイズから10nm狭くなっていた。

【0090】比較例3

実施例3において、重合体を同量の次の構造式で表される重合体に代えた以外は実施例3と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例3と同様な条件でレジストパターンを形成した。

【0091】

【化28】



【0092】(式中、x'', y'', z''はそれぞれ50モル%、30モル%および20モル%であり、Adは2-メチルアダマンチル基を表す)

また、限界解像度は0.16 μm のラインアンドスペースが解像されていた。また、実施例3と同様な定義の耐ドライエッチング性は1.5であった。また、実施例3と同様な定義の電子線耐性を調べたところ、レジストパターンに寸法変化は当初のレジストパターンサイズから※

※40nm狭くなっていた。

【0093】

【発明の効果】本発明によれば、感度に優れ、解像性およびレジストパターン断面形状に優れかつ安価であり、電子線の影響を受けてもレジストパターンサイズの寸法変化の少ない電子線耐性に優れるレジストパターンを形成可能なArF用ポジ型レジスト組成物およびそれに用いる酸解離性基含有モノマーが提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

サーコード(参考)

C 08 L 45/00

C 08 L 45/00

H 01 L 21/027

H 01 L 21/30

5 02 R

(17)

特開2000-235263

(72)発明者 藤村 信史
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 片島 美和
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内